

# RUST PROOF PIGMENT COMPOSITION AND RUST PROOF COATING CONTAINING THE SAME

10/076361 Pro  
02/14/02

Patent Number: JP8283619

Publication date: 1996-10-29

Inventor(s): TAKEYA YUKIHIKO; AMAKO HIDETAKA

Applicant(s):: TEIKA CORP

Requested Patent:  JP8283619

Application Number: JP19950113550 19950414

Priority Number(s):

IPC Classification: C09D5/08 ; C01B25/26 ; C01B25/36 ; C09C1/02 ; C09C1/28 ; C09C1/36 ; C09C1/40

EC Classification:

Equivalents:

---

## Abstract

---

PURPOSE: To provide a rust proof pigment composition used for general purposes, containing no zinc, being non-polluting and excellent in rust proofing and a rust proof coating.

CONSTITUTION: This rust proof pigment composition comprises 95-20wt.% of at least one phosphate selected from among aluminum phosphate, titanium phosphate, zirconium phosphate and cerium phosphate and 5-80wt.% calcium metasilicate. This rust proof coating is constituted by allowing to contain the same composition. As the phosphate, aluminum dihydrogen tripolyphosphate, aluminum metaphosphate, titanium pyrophosphate, titanium hydrogen orthophosphate, zirconium hydrogen metaphosphate and cerium hydrogen orthophosphate are preferable.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283619

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/08	P Q E		C 0 9 D 5/08	P Q E
C 0 1 B 25/26			C 0 1 B 25/26	
25/36			25/36	Z
C 0 9 C 1/02	P A C		C 0 9 C 1/02	P A C
1/28	P A P		1/28	P A P
審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全19頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平7-113550	(71)出願人	000215800 ティカ株式会社 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号
(22)出願日	平成7年(1995)4月14日	(72)発明者	竹谷 行彦 大阪市大正区船町1丁目3番47号 ティカ 株式会社内
		(72)発明者	尼子 英孝 大阪市大正区船町1丁目3番47号 ティカ 株式会社内
		(74)代理人	弁理士 三輪 鐵雄

(54)【発明の名称】防錆顔料組成物およびそれを含有する防錆塗料

(57)【要約】

【目的】亜鉛を含まず、無公害で、かつ汎用で防錆能が優れた防錆顔料組成物および防錆塗料を提供する。

【構成】アルミニウムのリン酸塩、チタニウムのリン酸塩、ジルコニウムのリン酸塩およびセリウムのリン酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種のリン酸塩とメタケイ酸カルシウムとの重量比95:5~20:80の混合物で防錆顔料組成物を構成し、それを含有させて防錆塗料を構成する。上記リン酸塩としては、トリポリリン酸二水素アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、ピロリン酸チタニウム、オルトリン酸水素チタニウム、オルトリン酸水素ジルコニウム、オルトリン酸水素セリウムなどが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムのリン酸塩、チタニウムのリン酸塩、ジルコニウムのリン酸塩およびセリウムのリン酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種のリン酸塩とメタケイ酸カルシウムとの重量比95:5~20:80の混合物からなることを特徴とする防錆顔料組成物。

【請求項2】 トリポリリン酸二水素アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、ピロリン酸チタニウム、オルトリン酸水素チタニウム、オルトリン酸水素ジルコニウムおよびオルトリン酸水素セリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種のリン酸塩とメタケイ酸カルシウムとの重量比95:5~20:80の混合物からなることを特徴とする防錆顔料組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の防錆顔料組成物を含有してなることを特徴とする防錆塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、防錆顔料組成物およびそれを含有する防錆塗料に関し、さらに詳しくは、亜鉛を含まず、無公害で、かつ汎用で防錆能が優れた防錆顔料組成物およびそれを含有する防錆塗料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 鉛、クロムなどの有害な重金属元素を含まない無公害防錆顔料として、各種のリン酸塩系防錆顔料組成物またはリン酸塩/酸化亜鉛系防錆顔料組成物が開発され広く使用されている。たとえば、特開昭55-160059号公報には、トリポリリン酸二水素アルミニウムと酸化亜鉛とからなる防錆顔料組成物が提案され、また特開昭58-13204号公報には、硫化亜鉛、酸化亜鉛および水に難溶性の縮合リン酸塩を含有してなる防錆顔料組成物が提案されている。さらに、特開昭60-38471号公報には、メタリン酸アルミニウム、アルカリ土類金属塩および酸化亜鉛からなる防錆顔料組成物が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年、公害規制強化に伴って亜鉛化合物、特に顔料成分として用いられている酸化亜鉛に対する安全性が欧米を中心として疑問視されるようになってきた。これは酸化亜鉛が海洋生物に対して悪影響を与えることが明らかにされたためであって、酸化亜鉛を含有する塗料は、そのようなおそれがある場所での使用はもとより、食品運搬用コンテナーなどの塗装に際しても自粛の動きが始まっている。

【0004】 また、JIS K-5621に規定されているようなボイル油、油性ワニスなどの油性ビヒクルの場合、在來の亜鉛含有防錆顔料では、亜鉛成分がビヒクル成分と反応してシーディングと呼ばれる顔料の凝集現象を起こし、塗膜の外観不良や物性の低下を招くとい

問題があった。さらに、亜鉛含有防錆顔料を含む塗膜は、亜鉛メッキ板上で白錆が生じやすいという問題もあった。

【0005】 現在、顔料業界では、酸化亜鉛を含まない無公害防錆顔料を開発しようとする動きが盛んであり、既に商品化されている例もあるが、汎用性という点でまだ充分とは言えない。そのため、塗料業界からは汎用性を有する防錆顔料組成物の上市が要望されている。

【0006】 したがって、本発明は、亜鉛を含まず、かつ汎用で防錆能が優れた無公害防錆顔料組成物および防錆塗料を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、防錆顔料組成物を、アルミニウムのリン酸塩、チタニウムのリン酸塩、ジルコニウムのリン酸塩およびセリウムのリン酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種のリン酸塩とメタケイ酸カルシウムとの重量比95:5~20:80の混合物で構成することによって、亜鉛を含まず、無公害で、かつ汎用で防錆能が優れた防錆顔料組成物を提供し、上記目的を達成したものである。

【0008】 本発明が上記構成にいたった経過を述べると、次の通りである。

【0009】 本発明者らは、亜鉛を含まない汎用の無公害防錆顔料を開発するため、各種のリン酸塩の中で、まず、トリポリリン酸二水素アルミニウムと組み合わせた場合に防錆能を発揮する化合物の探索を行い、酸化マグネシウムや酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物が比較的良好な防錆顔料組成物を示すことを見出した。しかしながら、これらのアルカリ土類金属酸化物は、塩基性が強いため塗料調製時の制約が多く、汎用性に乏しいという問題があった。

【0010】 つぎに、本発明者らは、トリポリリン酸二水素アルミニウムと組み合わせる化合物として、アルミナホワイト、クレー、カオリン、タルク、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、メタケイ酸カルシウムなどを選び、それらとトリポリリン酸二水素アルミニウムとを併用した場合の防錆能を調べたところ、ほとんどのものが満足すべき防錆能を発揮しなかった中で、メタケイ酸カルシウムのみがトリポリリン酸二水素アルミニウムとの相性が極めて良好であって、優れた防錆能を発揮し、従来使用の酸化亜鉛に代えて使用しても、汎用性を有し、かつ優れた防錆能を発揮する無公害防錆顔料組成物となり得ることを見出した。

【0011】 さらに、本発明者らは、このメタケイ酸カルシウムと組み合わせるべきリン酸塩として、メタリン酸アルミニウム、オルトリン酸水素チタニウム、ピロリン酸チタニウム、オルトリン酸水素ジルコニウム、オルトリン酸水素セリウムなどについても、防錆能を調べたところ、いずれも優れた防錆能を発揮することを見出し

た。

【0012】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】本発明において用いるメタケイ酸カルシウムとしては、特に限定されることなく、市販品のほとんどが使用可能であるが、特に顔料グレードの粒度分布ならびに水溶性を有するように調整されたものが好ましい。また、メタケイ酸カルシウムの粒子は、各種の表面処理剤で被覆されたものであればさらに好ましく、たとえば、アミノシラン系カップリング剤またはエポキシシラン系カップリング剤などで処理されたものは、未処理のものよりも優れた効果を示す。

【0014】本発明において用いるリン酸塩としては、水に難溶性のものが好ましく、また固体酸としての酸性度が2~6 meq/gと高いものが好ましく、このような固体酸としての酸性度が2~6 meq/gの範囲内のものとしては、たとえばトリポリリン酸二水素アルミニウム（固体酸としての酸性度：4~6 meq/g）、メタリン酸アルミニウム（固体酸としての酸性度：2~4 meq/g）、ピロリン酸チタニウム（固体酸としての酸性度：2~4 meq/g）、オルトリン酸水素チタニウム（固体酸としての酸性度：4~6 meq/g）、オルトリン酸水素ジルコニウム（固体酸としての酸性度：4~6 meq/g）、オルトリン酸水素セリウム（固体酸としての酸性度：4~6 meq/g）、ピロリン酸ジルコニウム（固体酸としての酸性度：2~4 meq/g）、ピロリン酸セリウム（固体酸としての酸性度：2~4 meq/g）などが挙げられる。また、これらのリン酸塩は酸化ケイ素などの金属酸化物で変性されたものであってもよく、そのようなものの具体例としては、たとえば、Al<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>で表されるオルトリン酸アルミニウムに、酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)を加え、300~400℃で焼成することによって得られる酸化ケイ素変性トリポリリン酸二水素アルミニウム（固体酸としての酸性度：3~5 meq/g）などが挙げられる。

【0015】上記リン酸塩とメタケイ酸カルシウムとの混合比としては、重量比で95:5~20:80であり、特に90:10~50:50であることが好ましい。すなわち、リン酸塩の比率が上記範囲より多くなると、メタケイ酸カルシウムの減少によって、防錆能を充分に向上させることができなくなり、また、リン酸塩の比率が上記範囲より少なくなると、防錆能を発揮する基材となるリン酸塩の減少により、防錆能が低下する。

【0016】上記リン酸塩とメタケイ酸カルシウムとの混合にあたっては、乾式混合、湿式混合のいずれも採用することができるが、塗料化にあたって安定性の悪い塗料用樹脂を用いる場合には、湿式混合で構成成分間に湿式反応と呼ばれる一種の弱い反応を生じさせた防錆顔料組成物の方が好ましい場合が多い。この湿式混合では、温度は室温~90℃で、時間は30分~3時間が適している。

【0017】本発明の防錆顔料組成物を用いて塗料化する際には、塗料用ビヒクルとしては特に制限されことなく各種のものを使用することができ、たとえば、ボイル油、油性ワニス、フェノール樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂などの各種塗料用合成樹脂、塩化ゴム、環化ゴムなどのゴム誘導体、その他繊維素誘導体などを単独または併用して使用することができるが、特に常乾型エポキシ樹脂、焼付け型エポキシ樹脂、常乾型アルキド樹脂などが好ましい。そして、本発明の防錆顔料組成物は、特に限定されることはないが、それらの塗料の固形分中に通常5~20重量%程度含有させることが好ましい。

【0018】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例では、リン酸塩としてトリポリリン酸二水素アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、ピロリン酸チタニウム、オルトリン酸水素チタニウム、オルトリン酸水素ジルコニウムおよびオルトリン酸水素セリウムを用いるが、それらのうち市販品の入手が困難なピロリン酸チタニウム、オルトリン酸水素チタニウム、オルトリン酸水素ジルコニウムおよびオルトリン酸水素セリウムについては、その製造例を参考例として実施例の前に示す。なお、実施例、参考例などにおける濃度や含有量を示す%は重量%である。

【0019】参考例1【ピロリン酸チタニウムの製造】

メタチタン酸(TiO<sub>2</sub> 分: 70%) 11.4 g と 85% リン酸 34.6 g (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub> のモル比に換算して 1.5) を磁製ルツボ中で混合し、得られた混合物をルツボごと 110℃ に温度設定した電気炉に入れ、110℃ の加熱水蒸気を吹き込みながら、メタチタン酸とリン酸とを 5 時間反応させた。得られた生成物を水洗し、90℃ で乾燥した後、粉末X線回折分析にかけたところ、生成物はオルトリン酸水素チタニウム [Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O] であることが確認された。さらに、この生成物を 500℃ の電気炉中で 5 時間焼成した。得られた焼成物を粉末X線回折分析にかけたところ、焼成物はピロリン酸チタニウム [TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] であることが確認された。なお、このピロリン酸チタニウムの固体酸としての酸性度は 2.5 meq/g であった。

【0020】参考例2【オルトリン酸水素チタニウムの製造】

メタチタン酸(TiO<sub>2</sub> 分: 70%) 11.6 g と 85% リン酸 34.6 g (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub> のモル比に換算して 1.5) を磁製ルツボ中で混合し、得られた混合物をルツボごと 120℃ に温度設定した電気炉に入れ、120℃ に加熱したで水蒸気を吹き込みながら、メ

タチタン酸とリン酸とを5時間反応させた。得られた白色の反応生成物を水洗した後、50℃で乾燥し、粉碎して白色粉末を得た。

【0021】得られた生成物粉末を粉末X線回折分析にかけたところ、生成物はオルトリン酸水素チタニウム $[Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O]$ であることが確認された。なお、このオルトリン酸水素チタニウムの固体酸としての酸性度は5.6 meq/gであった。

【0022】参考例3 [オルトリン酸水素ジルコニウムの製造]

水酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ 分:80%)15.4gと85%リン酸34.6g( $P_2O_5/ZrO_2$ のモル比に換算して1.5)とを磁製ルツボ中で混合した後、得られた混合物をルツボごと110℃に温度設定した電気炉に入れ、110℃に加熱した水蒸気を吹き込みながら、水酸化ジルコニウムとリン酸とを5時間反応させた。

【0023】得られた白色の反応生成物を水洗し、風乾した後、粉碎して、白色粉末を得た。得られた生成物粉末を粉末X線回折分析にかけたところ、生成物はオルトリン酸水素ジルコニウム $[Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O]$ であることが確認された。なお、このオルトリン酸水素ジルコニウムの固体酸としての酸性度は4.8 meq/gであった。

【0024】参考例4 [オルトリン酸水素セリウムの製造]

水酸化セリウム( $CeO_2$ 分:73.2%)23.5gと85%リン酸34.6g( $P_2O_5/ZrO_2$ のモル\*

\*比に換算して1.5)とを磁製ルツボ中で混合した後、得られた混合物をルツボごと190℃に温度設定した電気炉に入れ、190℃に加熱した水蒸気を吹き込みながら、水酸化セリウムとリン酸とを5時間反応させた。

【0025】得られた淡黄色の反応生成物を水洗し、80℃で乾燥した後、1日放置して吸湿させてから粉碎し、淡黄色粉末を得た。得られた生成物粉末を粉末X線回折分析にかけたところ、生成物はオルトリン酸水素セリウム $[Ce(HPO_4)_2 \cdot 1.33H_2O]$ であることが確認された。なお、このオルトリン酸水素セリウムの固体酸としての酸性度は5.3 meq/gであった。

【0026】実施例1~6および比較例1

トリポリリン酸二水素アルミニウム(固体酸としての酸性度:5.0 meq/g)とメタケイ酸カルシウムとを表1に示す比率で80℃の温水中で1時間温式混合し、水洗、乾燥して、防錆顔料組成物を調製した。この防錆顔料組成物の調製にあたって使用したトリポリリン酸二水素アルミニウムはティカ社製のK-100(商品名)であり、メタケイ酸カルシウムはNYCO社製のワラストナイトNYAD1250(商品名)である。なお、配合量は重量基準によるものであり、これは以後の配合組成を示す表においても同様である。また、上記メタケイ酸カルシウムは、平均粒径が約5μmで、水可溶分が0.9%であり、通常の顔料特性を有するものであった。

【0027】

【表1】

	トリポリリン酸二水素 アルミニウム	メタケイ酸カルシウム
実施例1	95	5
実施例2	90	10
実施例3	70	30
実施例4	50	50
実施例5	35	65
実施例6	20	80
比較例1	5	95

【0028】上記のようにして調製した実施例1~6および比較例1の防錆顔料組成物を、それぞれ表2、表3および表4に示す配合量で常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料、焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料および常乾型中油

アルキッド樹脂系塗料を調製し、塩水噴霧試験を行って、防錆能の評価をした。

【0029】

【表2】

常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料	
配合成分	配合量
防錆顔料組成物	9.0
酸化チタン（ティカ社製、JR-602）	6.1
タルク（日本タルク社製、SSS）	22.2
エピコート1001 ※1	21.5
パーサミド230 ※2	16.8
混合溶剤〔キシレン／ブタノール／ブチルセロソルブ／メチルエチルケトン=6/2/2/1（重量比）〕	24.4
合 計	100.0

【0030】※1：油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、混合溶剤で固形分70%に調整して使用する。

【0031】

【表3】

※2：ゼネラルミルズ社製、ポリアミド樹脂、固形分6\*

焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料	
配合成分	配合量
防錆顔料組成物	5.5
酸化チタン（ティカ社製、JR-602）	5.5
炭酸カルシウム（竹原化学工業社製、SL-1500）	24.4
エピコート1007 ※3	39.3
ベッカミンP-196-M ※4	8.0
混合溶剤〔キシレン／メチルエチルケトン／酢酸セロソルブ=2/2/1（重量比）〕	17.3
合 計	100.0

【0032】※3：油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、混合溶剤で固形分50%に調整して使用する。

【0033】

【表4】

※2：大日本インキ化学工業社製、ブチル化尿素樹脂、

常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料	
配合成分	配合量
防錆顔料組成物	2.9
タルク (日本タルク社製、SSS)	14.0
硫酸バリウム (堺化学工業社製、B・30)	13.8
酸化鉄 (チタン工業社製、マピコLLX-LO)	5.6
ベッコゾール1334EL ※5	40.1
シンナー	21.5
ドライヤー (6%Co/24%Pb=2/1)	0.9
皮張り防止剤 (楠本化成社製、ディスパロン501)	0.3
沈降防止剤 (楠本化成社製、ディスパロン4200-20)	0.9
合 計	100.0

【0034】※5：大日本インキ化学工業社製、常乾型中油アルキッド樹脂、固形分50%、固形分中の油分52%

【0035】比較対照のため、トリポリリン酸二水素アルミニウム単独、メタケイ酸カルシウム単独、K-ホワイト（ティカ社製の酸化亜鉛変性トリポリリン酸二水素アルミニウムからなる防錆顔料組成物で、品番がK-105のもの）およびリン酸亜鉛（堺化学工業社製、ZPF）を用い、それぞれ、表2、表3および表4に示す配合組成で常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料、焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料および常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料を調製した。トリポリリン酸二水素アルミニウム単独を比較例2、メタケイ酸カルシウム単独を比較例3とし、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトを対照例1、リン酸亜鉛を対照例2とする。

【0036】つぎに、上記表2に示す配合組成で調製した常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料を下記の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、塩水噴霧試験を行つ\*

#### サビ発生防止効果の評価基準：

平面部	
サビ発生面積	0.1未満 : 5点
サビ発生面積	0.1%以上～1%未満 : 4点
サビ発生面積	1%以上～10%未満 : 3点
サビ発生面積	10%以上～33%未満 : 2点
サビ発生面積	33%以上 : 1点

#### 【0040】カット部

腐食幅	0～1mm	: 5点
腐食幅	1～2mm	: 4点
腐食幅	2～3mm	: 3点
腐食幅	3～4mm	: 2点
腐食幅	4～5mm	: 1点
【0041】フクレ発生防止効果の評価基準：		
8F以下		: 5点

\*て、防錆能を評価した。

【0037】常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料の塗装条件：

塗装：バーコーター塗装  
被塗板：亜鉛メッキ板（日本テストパネル工業社製、SGCC）  
膜厚：20μm  
乾燥：室温下、1週間

【0038】塩水噴霧試験：上記の塗装条件で被塗板上に塗膜を形成することによって作製した試験板に、カッターナイフで被塗板に達するクロスカットを入れ、機内温度を35℃に保った塩水噴霧試験機内に静置して、5%塩化ナトリウム水溶液を1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で14日間塗膜に噴霧し、サビ（錆）発生状況および塗膜のフクレ（膨れ）を観察して、下記の評価基準に基づき評価した。なお、サビ発生状況は平面部のサビ発生面積とカット部の腐食幅で評価する。

#### 【0039】

8M, 6F	: 4点
8MD, 6M, 4F	: 3点
8D, 6MD, 4M, 2F	: 2点
6D, 4MD以上、2M以上	: 1点

【0042】なお、サビ発生防止効果の評価基準はASTM D610-68(1970)に準拠し、フクレ発生防止効果の評価基準はASTM D714-59(1965)に準拠している。上記の評価基準からも明らか

なように、評価点が高いほど防錆能が優れている。

【0043】この常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料での評価結果を表5に示す。防錆能の評価結果は平面部のサビ発生面積、カット部の腐食幅、塗膜のフクレおよび総合で示す。表5では、スペース上の関係で平面部のサビ発生面積を「サビ」、カット部の腐食幅を「腐食幅」、塗膜のフクレを「フクレ」と簡略化して表示する。上記「サビ」、「腐食幅」、「フクレ」とも評価点の満点は\*

\* 5点であり、総合はそれらの合計であって、満足は15点である。これらは以後の防錆能の評価結果を示す表においても同様である。また、表5では、スペース上の関係でトリポリリン酸二水素アルミニウムを「ATP」、メタケイ酸カルシウムを「CMS」と簡略化して表示する。

【0044】

【表5】

	組成		防錆能の評価結果			
	ATP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例1	95	5	5	4	5	14
実施例2	80	20	5	5	5	15
実施例3	65	35	5	5	5	15
実施例4	50	50	5	5	5	15
実施例5	35	65	5	4	5	14
実施例6	20	80	5	3	4	12
比較例1	5	95	3	2	2	7
比較例2	100	0	2	1	2	5
比較例3	0	100	2	2	2	6
対照例1	K-ホワイト		4	2	5	11
対照例2	リン酸亜鉛		3	2	4	9

【0045】表5に示す結果から明らかなように、トリポリリン酸二水素アルミニウム(ATP)とメタケイ酸カルシウム(CMS)とを併用した実施例1～6の防錆顔料組成物は、比較例2のトリポリリン酸二水素アルミニウム(ATP)を単独で使用した場合や比較例3のメタケイ酸カルシウム(CMS)を単独で使用した場合より防錆能が優れており、また酸化亜鉛を含有する対照例1のK-ホワイトや対照例2のリン酸亜鉛と同等またはそれ以上の防錆能を有していた。ただし、トリポリリン酸二水素アルミニウム(ATP)とメタケイ酸カルシウム(CMS)との比率が適正でない比較例1は、充分な防錆能を示さなかった。

【0046】つぎに、前記表3に示す配合組成で調製した焼付け型エポキシ樹脂系塗料を下記の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、前記常乾型エポキシ樹脂

30 系防錆塗料の場合と同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。評価結果を表6に示すが、評価方法は前記常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合と同様であり、トリポリリン酸二水素アルミニウムやメタケイ酸カルシウムの表6への表示方法も表5の場合と同様である。

【0047】焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料の塗装条件

塗装：バーコーター塗装

被塗板：軟鋼板(日本テストパネル工業社製、SPCC-SB)

膜厚：30 μm

乾燥：200°C、10分

【0048】

【表6】

	組成		防錆能の評価結果			
	ATP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例1	95	5	5	4	5	14
実施例2	90	10	5	5	5	15
実施例3	75	30	5	5	5	15
実施例4	50	50	5	4	5	14
実施例5	35	65	5	4	5	14
実施例6	20	80	5	3	4	12
比較例1	5	95	3	2	3	8
比較例2	100	0	3	1	2	6
比較例3	0	100	3	2	2	7
対照例1	K-ホワイト		4	3	5	12
対照例2	リン酸亜鉛		4	2	4	10

【0049】表6に示す結果から明らかなように、実施例1～6の防錆顔料組成物は、焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料に塗料化した場合も、比較例2のトリポリリン酸二水素アルミニウム(ATP)を単独で使用した場合や比較例3のメタケイ酸カルシウム(CMS)を単独で使用した場合より防錆能が優れており、また酸化亜鉛を含有する対照例1のK-ホワイトや対照例2のリン酸亜鉛と同等またはそれ以上の防錆能を有していた。また、この焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料においても、トリポリリン酸二水素アルミニウム(ATP)とメタケイ酸カルシウム(CMS)との比率が適正でない比較例1は、充分な防錆能を示さなかった。

【0050】つぎに、前記表4に示す配合組成で調製した常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料を下記の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、前記常乾型エポ

キシ樹脂系防錆塗料の場合と同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。評価結果を表7に示すが、評価方法は前記常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合と同様であり、トリポリリン酸二水素アルミニウムやメタケイ酸カルシウムの表7への表示方法も表5の場合と同様である。

#### 【0051】常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料の塗装条件

塗装：バーコーター塗装  
被塗板：軟鋼板(日本テストパネル工業社製、SPCC-SB)

膜厚：30 μm

乾燥：室温下、7日間

#### 【0052】

【表7】

	組成		防錆能の評価結果			
	ATP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例1	95	5	5	3	5	13
実施例2	90	10	5	4	5	14
実施例3	70	30	5	4	5	14
実施例4	50	50	5	3	5	13
実施例5	35	65	5	3	4	12
実施例6	20	80	5	3	4	12
比較例1	5	95	3	2	3	8
比較例2	100	0	2	1	3	6
比較例3	0	100	2	2	2	6
対照例1	K-ホワイト		4	2	4	10
対照例2	リン酸亜鉛		3	0	3	6

【0053】表7に示す結果から明らかなように、実施例1～6の防錆顔料組成物は、常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料に塗料化した場合も、比較例2のトリポリリン酸二水素アルミニウム(ATP)を単独で使用した場合や比較例3のメタケイ酸カルシウム(CMS)を単独で使用した場合より防錆能が優れており、また酸化亜鉛を含有する対照例1のK-ホワイトや対照例2のリン酸亜鉛よりも優れた防錆能を有していた。また、この常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料においても、トリポリリン酸二水素アルミニウム(ATP)とメタケイ酸カルシウム(CMS)との比率が適正でない比較例1は、充分な防錆能を示さなかった。

\* 【0054】実施例7～8および比較例4

メタリン酸アルミニウム(固体酸としての酸性度: 2.2 meq/g)とメタケイ酸カルシウムとを表8に示す比率で80℃の温水中で1時間温式混合し、水洗、乾燥して、防錆顔料組成物を調製した。この防錆顔料組成物の調製にあたって使用したメタリン酸アルミニウムはティカ社製のK-90(商品名)であり、メタケイ酸カルシウムは前記実施例1の場合と同様のものです。また、表8には、メタリン酸アルミニウム単独の場合を比較例4として示す。

【0055】

\* 【表8】

	メタリン酸アルミニウム	メタケイ酸カルシウム
実施例7	90	10
実施例8	50	50
比較例4	100	0

【0056】つぎに、上記実施例7～8および比較例4の防錆顔料組成物を用い、前記表2に示す配合組成で常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。評価結果を表9に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様である。

【0057】なお、表9への表示にあたっては、スペース上の関係でメタリン酸アルミニウムを「AMP」、メタケイ酸カルシウムを「CMS」と表示する。また、この表9には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0058】

【表9】

常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	AMP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例7	90	10	5	4	5	14
実施例8	50	50	4	4	5	13
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例4	100	0	3	1	2	6
対照例1	K-ホワイト		4	2	5	11
対照例2	リン酸亜鉛		3	2	4	9

【0059】つぎに、上記実施例7～8および比較例4の防錆顔料組成物を用い、前記表3に示す配合組成で焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0060】評価結果を表10に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様であり、メタリン酸アルミニウム

\*ムやメタケイ酸カルシウムの表10への表示方法も表9の場合と同様である。また、この表10には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0061】

【表10】

焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	AMP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例7	90	10	5	3	5	13
実施例8	50	50	5	3	5	13
比較例3	0	100	3	2	2	7
比較例4	100	0	2	2	3	7
対照例1	K-ホワイト		4	3	5	12
対照例2	リン酸亜鉛		4	2	4	10

【0062】さらに、上記実施例7～8および比較例4の防錆顔料組成物を用い、前記表4に示す配合組成で焼付け型中油アルキド樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型中油アルキド樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0063】評価結果を表11に示すが、評価方法は前

記実施例1の場合と同様であり、メタリン酸アルミニウムやメタケイ酸カルシウムの表11への表示方法も表9の場合と同様である。また、この表11には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0064】

【表11】

	組成		防錆能の評価結果			
	AMP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例7	90	10	5	3	5	13
実施例8	50	50	5	3	4	12
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例4	100	0	2	2	3	7
対照例1	K-ホワイト		4	2	4	10
対照例2	リン酸亜鉛		3	0	3	6

【0065】表9～11に示す結果から明らかなように、リン酸塩としてメタリン酸アルミニウムを用いた場合も、メタリン酸アルミニウム(AMP)とメタケイ酸カルシウム(CMS)とを併用した実施例7～8は、メタケイ酸カルシウム(CMS)を単独で使用した比較例3やメタリン酸アルミニウム(AMP)を単独で使用した比較例4に比べて、防錆能が優れており、また、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトを用いた対照例1やリン酸亜鉛を用いた対照例2と同等またはそれ以上の防錆能を有していた。

【0066】実施例9～10および比較例5

\* ピロリン酸チタニウムとメタケイ酸カルシウムとを表12に示す比率で60℃の温水中で2時間温式混合し、水洗、乾燥して、防錆顔料組成物を調製した。この防錆顔料組成物の調製にあたって使用したピロリン酸チタニウムは前記参考例1で製造したものであり、メタケイ酸カルシウムは前記実施例1の場合と同様のものである。また、表12には、ピロリン酸チタニウム単独の場合を比較例5として示す。

【0067】

【表12】

	ピロリン酸チタニウム	メタケイ酸カルシウム
実施例9	90	10
実施例10	50	50
比較例5	100	0

【0068】つぎに、上記実施例9～10および比較例5の防錆顔料組成物を用い、前記表2に示す配合組成で常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。評価結果を表13に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様である。

【0069】なお、表13への表示にあたっては、スペース上の関係でピロリン酸チタニウムを「TPP」、メタケイ酸カルシウムを「CMS」と表示する。また、この表13には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0070】

【表13】

	組成		防錆能の評価結果			
	TPP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例9	90	10	5	4	5	14
実施例10	50	50	5	4	5	14
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例5	100	0	2	2	3	7
対照例1	K-ホワイト		4	2	5	11
対照例2	リン酸亜鉛		3	2	4	9

【0071】つぎに、上記実施例9～10および比較例5の防錆顔料組成物を用い、前記表3に示す配合組成で焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0072】評価結果を表14に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様であり、ピロリン酸チタニウム\*

\*やメタケイ酸カルシウムの表14への表示方法も表13の場合と同様である。また、この表14には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0073】

【表14】

	組成		防錆能の評価結果			
	TPP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例9	90	10	5	3	5	13
実施例10	50	50	5	3	5	13
比較例3	0	100	3	2	2	7
比較例5	100	0	3	2	3	8
対照例1	K-ホワイト		4	3	5	12
対照例2	リン酸亜鉛		4	2	4	10

【0074】さらに、上記実施例9～10および比較例4の防錆顔料組成物を用い、前記表4に示す配合組成で常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0075】評価結果を表15に示すが、評価方法は前

記実施例1の場合と同様であり、ピロリン酸チタニウムやメタケイ酸カルシウムの表15への表示方法も表13の場合と同様である。また、この表15には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0076】

【表15】

常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	TPP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例9	90	10	5	3	5	13
実施例10	50	50	5	3	4	12
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例5	100	0	2	2	3	7
対照例1	K-ホワイト		4	2	4	10
対照例2	リン酸亜鉛		3	0	3	6

【0077】表13～15に示す結果から明らかなように、リン酸塩としてピロリン酸チタニウムを用いた場合も、ピロリン酸チタニウム(TPP)とメタケイ酸カルシウム(CMS)とを併用した実施例9～10は、メタケイ酸カルシウム(CMS)を単独で使用した比較例3やピロリン酸チタニウム(TPP)を単独で使用した比較例5に比べて、防錆能が優れており、また、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトを用いた対照例1やリン酸亜鉛を用いた対照例2と同等またはそれ以上の防錆能を有していた。

【0078】実施例11～12および比較例6

\*オルトリニン酸水素チタニウムとメタケイ酸カルシウムとを表16に示す比率で80℃の温水中で1時間温式混合し、水洗、乾燥して、防錆顔料組成物を調製した。この20防錆顔料組成物の調製にあたって使用したオルトリニン酸水素チタニウムは前記参考例2で製造したものであり、メタケイ酸カルシウムは前記実施例1の場合と同様のものである。また、表16には、オルトリニン酸水素チタニウム単独の場合を比較例6として示す。

【0079】

【表16】

	オルトリニン酸水素チタニウム	メタケイ酸カルシウム
実施例11	90	10
実施例12	50	50
比較例6	100	0

【0080】つぎに、上記実施例11～12および比較例6の防錆顔料組成物を用い、前記表2に示す配合組成で常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。評価結果を表17に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様である。

【0081】なお、表17への表示にあたっては、スペ

ース上の関係でオルトリニン酸水素チタニウムを「TPP」、メタケイ酸カルシウムを「CMS」と表示する。また、この表17には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0082】

【表17】

常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	TOP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例11	90	10	5	4	4	13
実施例12	50	50	5	4	5	14
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例6	100	0	2	1	2	5
対照例1	K-ホワイト		4	2	5	11
対照例2	リン酸亜鉛		3	2	4	9

【0083】つぎに、上記実施例11～12および比較例6の防錆顔料組成物を用い、前記表3に示す配合組成で焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0084】評価結果を表18に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様であり、オルトリン酸水素チタ\*

\*ニウムやメタケイ酸カルシウムの表18への表示方法も表17の場合と同様である。また、この表18には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0085】

【表18】

焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	TOP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例11	90	10	5	3	5	13
実施例12	50	50	5	4	5	14
比較例3	0	100	3	2	2	7
比較例6	100	0	3	2	3	8
対照例1	K-ホワイト		4	3	5	12
対照例2	リン酸亜鉛		4	2	4	10

【0086】さらに、上記実施例11～12および比較例6の防錆顔料組成物を用い、前記表4に示す配合組成で常乾型中油アルキド樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型中油アルキド樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0087】評価結果を表19に示すが、評価方法は前

記実施例1の場合と同様であり、オルトリン酸水素チタニウムやメタケイ酸カルシウムの表19への表示方法も表17の場合と同様である。また、この表19には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0088】

【表19】

常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	TOP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例11	90	10	5	4	4	13
実施例12	50	50	5	4	4	13
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例6	100	0	2	1	3	6
対照例1	K-ホワイト		4	2	4	10
対照例2	リン酸亜鉛		3	0	3	6

【0089】表17～19に示す結果から明らかなように、リン酸塩としてオルトリニン酸水素チタニウム(TOP)を用いた場合も、オルトリニン酸水素チタニウム(TOP)とメタケイ酸カルシウム(CMS)とを併用した実施例11～12は、メタケイ酸カルシウム(CMS)を単独で使用した比較例3やオルトリニン酸水素チタニウム(TOP)を単独で使用した比較例6に比べて、防錆能が優れており、また、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトを用いた対照例1やリン酸亜鉛を用いた対照例2と同等またはそれ以上の防錆能を有していた。

【0090】実施例13～14および比較例7

\*オルトリニン酸水素ジルコニウムとメタケイ酸カルシウムとを表20に示す比率で80℃の温水中で1時間湿式混合し、水洗、乾燥して、防錆顔料組成物を調製した。この防錆顔料組成物の調製にあたって使用したオルトリニン酸水素ジルコニウムは前記参考例3で製造したものであり、メタケイ酸カルシウムは前記実施例1の場合と同様のものである。また、表20には、オルトリニン酸水素ジルコニウム単独の場合を比較例7として示す。

【0091】

【表20】

	オルトリニン酸水素ジルコニウム	メタケイ酸カルシウム
実施例13	90	10
実施例14	50	50
比較例7	100	0

【0092】つぎに、上記実施例13～14および比較例7の防錆顔料組成物を用い、前記表2に示す配合組成で常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。評価結果を表20に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様である。

【0093】なお、表20への表示にあたっては、スペ

ース上の関係でオルトリニン酸水素ジルコニウムを「TOP」、メタケイ酸カルシウムを「CMS」と表示する。また、この表20には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0094】

【表20】

常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	ZOP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例13	90	10	5	4	5	14
実施例14	50	50	5	4	5	14
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例7	100	0	3	2	2	7
対照例1	K-ホワイト		4	2	5	11
対照例2	リン酸亜鉛		3	2	4	9

【0095】つぎに、上記実施例13～14および比較例7の防錆顔料組成物を用い、前記表3に示す配合組成で焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0096】評価結果を表21に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様であり、オルトリン酸水素ジル\*

\*コニウムやメタケイ酸カルシウムの表21への表示方法も表20の場合と同様である。また、この表21には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0097】

【表21】

焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	ZOP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例13	90	10	5	4	5	14
実施例14	50	50	5	3	5	13
比較例3	0	100	3	2	2	7
比較例7	100	0	2	2	3	7
対照例1	K-ホワイト		4	3	5	12
対照例2	リン酸亜鉛		4	2	4	10

【0098】さらに、上記実施例13～14および比較例7の防錆顔料組成物を用い、前記表4に示す配合組成で常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0099】評価結果を表22に示すが、評価方法は前

記実施例1の場合と同様であり、オルトリン酸水素ジルコニウムやメタケイ酸カルシウムの表22への表示方法も表20の場合と同様である。また、この表22には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0100】

【表22】

常乾型中油アルキド樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	ZOP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例13	90	10	5	2	5	12
実施例14	50	50	5	3	5	13
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例7	100	0	2	2	3	7
対照例1	K-ホワイト		4	2	4	10
対照例2	リン酸亜鉛		3	0	3	6

【0101】表20～22に示す結果から明らかなように、リン酸塩としてオルトリニン酸水素ジルコニウム（ZOP）を用いた場合も、オルトリニン酸水素ジルコニウム（ZOP）とメタケイ酸カルシウム（CMS）とを併用した実施例13～14は、メタケイ酸カルシウム（CMS）を単独で使用した比較例3やオルトリニン酸水素ジルコニウム（ZOP）を単独で使用した比較例7に比べて、防錆能が優れており、また、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトを用いた対照例1やリン酸亜鉛を用いた対照例2と同等またはそれ以上の防錆能を有していた。

【0102】実施例15～16および比較例8

\*オルトリニン酸水素セリウムとメタケイ酸カルシウムとを表23に示す比率で80℃の温水中で1時間温式混合し、水洗、乾燥して、防錆顔料組成物を調製した。この20防錆顔料組成物の調製にあたって使用したオルトリニン酸水素セリウムは前記参考例4で製造したものであり、メタケイ酸カルシウムは前記実施例1の場合と同様のものである。また、表23には、オルトリニン酸水素セリウム単独の場合を比較例8として示す。

【0103】

【表23】

	オルトリニン酸水素セリウム	メタケイ酸カルシウム
実施例15	90	10
実施例16	50	50
比較例8	100	0

【0104】つぎに、上記実施例15～16および比較例8の防錆顔料組成物を用い、前記表2に示す配合組成で常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。評価結果を表24に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様である。

【0105】なお、表24への表示にあたっては、スペ

ース上の関係でオルトリニン酸水素セリウムを「COP」、メタケイ酸カルシウムを「CMS」と表示する。また、この表24には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0106】

【表24】

常乾型エポキシ樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	COP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例15	90	10	5	4	5	14
実施例16	50	50	5	4	5	14
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例8	100	0	2	1	2	5
対照例1	K-ホワイト		4	2	5	11
対照例2	リン酸亜鉛		3	2	4	9

【0107】つぎに、上記実施例15～16および比較例8の防錆顔料組成物を用い、前記表3に示す配合組成で焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0108】評価結果を表25に示すが、評価方法は前記実施例1の場合と同様であり、オルトリン酸水素セリ\*

\*ウムやメタケイ酸カルシウムの表25への表示方法も表24の場合と同様である。また、この表25には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0109】

【表25】

焼付け型エポキシ樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	COP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例15	90	10	5	4	5	14
実施例16	50	50	5	3	5	13
比較例3	0	100	3	2	2	7
比較例8	100	0	3	2	3	8
対照例1	K-ホワイト		4	3	5	12
対照例2	リン酸亜鉛		4	2	4	10

【0110】さらに、上記実施例15～16および比較例8の防錆顔料組成物を用い、前記表4に示す配合組成で常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料を調製し、前記実施例1の常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料の場合の塗装条件と同様の塗装条件で被塗板上に塗装して塗膜を形成し、同様の塩水噴霧試験を行って、防錆能を評価した。

【0111】評価結果を表26に示すが、評価方法は前

記実施例1の場合と同様であり、オルトリン酸水素セリウムやメタケイ酸カルシウムの表26への表示方法も表24の場合と同様である。また、この表26には、メタケイ酸カルシウム単独の比較例3、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトの対照例1およびリン酸亜鉛の対照例2の防錆能の評価結果も併せて示す。

【0112】

【表26】

常乾型中油アルキッド樹脂系防錆塗料						
	組成		防錆能の評価結果			
	COP	CMS	サビ	腐食幅	フクレ	総合
実施例15	90	10	5	2	5	12
実施例16	50	50	5	3	5	13
比較例3	0	100	2	2	2	6
比較例8	100	0	3	1	2	6
対照例1	K-ホワイト		4	2	4	10
対照例2	リン酸亜鉛		3	0	3	6

【0113】表24～26に示す結果から明らかなように、リン酸塩としてオルトリントン酸水素セリウム(COP)を用いた場合も、オルトリントン酸水素セリウム(COP)とメタケイ酸カルシウム(CMS)とを併用した実施例15～16は、メタケイ酸カルシウム(CMS)を単独で使用した比較例3やオルトリントン酸水素セリウム(COP)を単独で使用した比較例8に比べて、防錆能

が優れており、また、酸化亜鉛を含有するK-ホワイトを用いた対照例1やリン酸亜鉛を用いた対照例2と同等またはそれ以上の防錆能を有していた。

#### 20 【0114】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、亜鉛を含まず、無公害で、かつ防錆能が優れた防錆顔料組成物および防錆塗料を提供することができた。

---

#### フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 C 1/36 1/40	P A T P A Y	C 09 C 1/36 1/40	P A T P A Y	